

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-338154

(43)Date of publication of application : 10.12.1999

(51)Int.Cl. G03F 7/039
 G03F 7/004
 G03F 7/022
 G03F 7/037
 H01L 21/027

(21)Application number : 10-149945

(71)Applicant : HITACHI CHEMICAL DUPONT
 MICROSYSTEMS LTD

(22)Date of filing : 29.05.1998

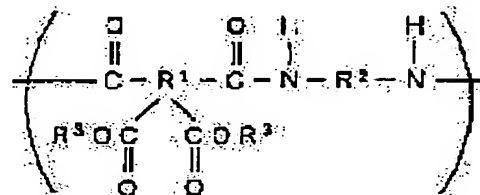
(72)Inventor : YAMAZAKI NORIYUKI

(54) POSITIVE TYPE PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PRODUCTION OF ELECTRONIC COMPONENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a positive type photosensitive resin compsn. having high sensitivity to i-lines, etc., capable of development with high solubility of the exposed part of a photoresist and a high rate of a residual film in the unexposed part and giving an interlayer insulating film having good characteristics by incorporating a polyimide soluble in an aq. alkali soln., its precursor, a polyoxazole or its precursor, an o-quinonediazido compd. and a photo-acid generating agent.

SOLUTION: The photosensitive resin compsn. contains a polyimide soluble in an aq. alkali soln., its precursor, a polyoxazole or its precursor (A), an o-quinonediazido compd. (B) and a compd. (C) which generates an acid by photodegradation. The component A is, e.g. a polyimide precursor having repeating units represented by the formula, wherein R1 is a tetravalent org. group, R2 is a divalent org. group having a carboxy group or a phenolic hydroxy group and R3 is a monovalent org. group. The component A must be soluble in the aq. alkali soln. used as a developer. In order to ensure the solubility, the polymer preferably has acidic groups in the molecule.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the withdrawal
 examiner's decision of rejection or application converted
 registration]

[Date of final disposal for application] 11.03.2003

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
 rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
 rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-338154

(43) 公開日 平成11年(1999)12月10日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039 6 0 1
7/004	5 0 3	7/004 5 0 3 A
7/022		7/022
7/037	5 0 1	7/037 5 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30 5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁)		

(21) 出願番号 特願平10-149945

(22) 出願日 平成10年(1998)5月29日

(71) 出願人 398008295

日立化成デュボンマイクロシステムズ株式会社

東京都渋谷区渋谷三丁目10番13号

(72) 発明者 山崎 範幸

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成デュボンマイクロシステムズ株式会社山崎開発センター内

(74) 代理人 弁理士 高田 幸彦 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物及び電子部品の製造法

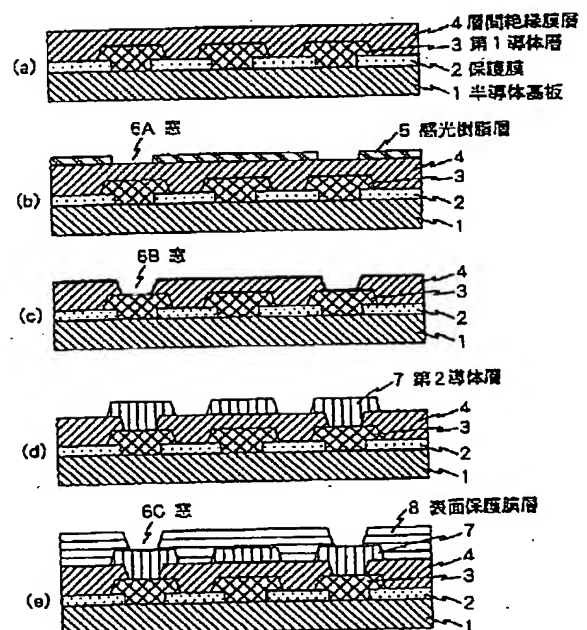
(57) 【要約】

【課題】本発明は、i 線等に対する感度が高く、半導体素子等の電子部品の製造工程におけるポジ型のホトレジストの一般的なアルカリ現像液を用いて、露光部の溶解度及び未露光部の残膜率が共に高い現像が可能なポジ型感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】(A) アルカリ水溶液可溶性のポリイミド、その前駆体、ポリオキサゾール又はその前駆体、

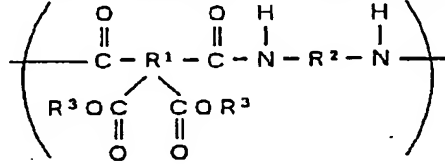
(B) o-キノンジアジド化合物及び (C) 光により分解して酸を発生する化合物を含有してなるポジ型感光性樹脂組成物、及び該ポジ型感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程、露光する工程、現像する工程及び加熱処理する工程を含む方法により層間絶縁膜又は表面保護膜を形成することを特徴とする電子部品の製造法。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アルカリ水溶液可溶性のポリイミド、その前駆体、ポリオキサゾール又はその前駆体、
(B) o-キノンジアジド化合物及び (C) 光により分*



式中、R¹は4価の有機基を示し、R²はカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有する2価の有機基を示し、R³は1価の有機基を示す)で表される反復単位を有するポリイミド前駆体である請求項1記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項3】請求項1又は2記載のポジ型感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程、露光する工程、現像する工程及び加熱処理する工程を含む方法により層間絶縁膜又は表面保護膜を形成することを特徴とする電子部品の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポジ型感光性樹脂組成物及びこの組成物を用いた電子部品の製造法に関し、さらに詳しくは加熱処理により半導体素子等の電子部品の表面保護膜、層間絶縁膜等として適用可能なポリイミド系耐熱性高分子となるポジ型感光性樹脂組成物及びこの組成物を用いた電子部品の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリイミドは耐熱性、機械特性に優れ、また、膜形成が容易、表面を平坦化できる等の利点から、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜として広く使用されている。ポリイミドを表面保護膜、層間絶縁膜として使用する場合、スルーホール等の形成工程は、主にポジ型のホトレジストを用いるエッチングプロセスによって行われている。しかし、工程にはホトレジストの塗布や剥離が含まれ、煩雑であるという問題がある。そこで作業工程の合理化を目的に感光性を兼ね備えた耐熱性材料の検討がなされてきた。

【0003】感光性ポリイミド組成物に関しては、a. エステル結合により感光基を導入したポリイミド前駆体組成物(特公昭52-30207号公報)、b. ポリアミド酸に化学線により2量化または重合可能な炭素-炭素二重結合及びアミノ基と芳香族ビスアジドを含む化合物を添加した組成物(特公平3-36861号公報)が知られている。感光性ポリイミド前駆体組成物の使用に際しては、通常、溶液状態で基板上に塗布後乾燥し、マスクを介して活性光線を照射し、現像を行い、パターンを形成する。

【0004】しかし、前記a及びbでは現像液に有機溶

*解して酸を発生する化合物を含有してなるポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項2】(A)成分が、一般式(1)

【化1】

(1)

剤を用いる必要がある。現像液の使用量は感光性ポリイミド前駆体組成物の使用量の数倍になるために、廃現像液の処理の際に環境へ大きい負荷を与えるという問題がある。このため、特に近年環境への配慮から、廃現像液の処理の容易な水性現像液で現像可能な感光性ポリイミド組成物が望まれている。また、前記a及びbはネガ型であるため、ポジ型のホトレジストを用いるエッチングプロセスからネガ型の感光性ポリイミド前駆体に切り替える場合には、露光工程で用いるマスクの変更が必要になるという問題がある。

【0005】ポジ型感光性ポリイミド前駆体組成物に関しては、c. o-ニトロベンジル基をエステル結合により導入したポリイミド前駆体(特開昭60-37550号公報)、d. カルボキシル基を含むポリアミド酸エステルとo-キノンジアジド化合物を含む組成物(特開平4-168441号公報)、e. 水酸基を含むポリアミド酸エステルとo-キノンジアジド化合物を含む組成物(特開平3-11546号公報)、f. ポリアミド酸エステルとo-キノンジアジド化合物を含む組成物(特開平2-181149号公報)などが知られている。

【0006】ところで、半導体素子の集積度は年々向上しており、それにともない微細加工技術の向上が望まれている。微細加工を可能にする技術の一つとして、リソグラフィ工程での露光波長の短波長化があり、ポジ型のホトレジストを用いたパターン形成時の露光光源は、従来のg線(436nm)からi線(365nm)が主流になりつつある。このため、感光性ポリイミド前駆体にも、露光装置の共通化の点からi線を露光光源としてパターン形成可能なことが求められている。また、感光性ポリイミド前駆体の現像液は、前述したように環境への配慮から水性現像液が望まれているが、特にポジ型のホトレジストの現像液として一般的である2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液が使用可能な場合、環境への負荷が小さいという利点に加え、現像設備の変更が不要になるという利点がある。

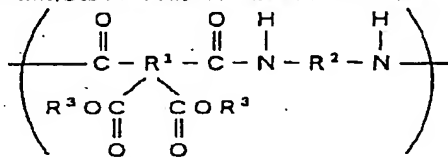
【0007】しかしながら、上記c、d及びeのポジ型感光性ポリイミド前駆体組成物は、i線を露光光源として用い、一般的な2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を現像液として用いた場合、熱処理後のポリイミド膜の膜厚が小さい、高膜厚のポリイミド膜

が得られてもパターン形成のための露光感度が小さい等といった問題がある。また、上記のポジ型感光性ポリイミド前駆体組成物は、これらに較べて感度は高いが、充分でなく、実際には、十分な感度を有するポジ型感光性ポリイミドは得られておらず、実用化されていないのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】請求項3に記載の発明は、i線等に対する感度が高く、半導体素子等の電子部品の製造工程におけるポジ型のホトレジストの一般的なアルカリ現像液を用いて、露光部の溶解度及び未露光部の残膜率が共に高い*



(式中、 R^1 は4価の有機基を示し、 R^2 はカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有する2価の有機基を示し、 R^3 は1価の有機基を示す)で表される反復単位を有するポリイミド前駆体であるポジ型感光性樹脂組成物に関する。さらに本発明は、前記のポジ型感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程、露光する工程、現像する工程及び加熱処理する工程を含む方法により層間絶縁膜又は表面保護膜を形成することを特徴とする電子部品の製造法に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる(A)成分は、現像液として用いられるアルカリ水溶液に可溶性であることが必要である。そのために、重合体は分子中に酸性基を有することが好ましく、本発明では、耐熱性に優れ、半導体装置や多層配線板の層間絶縁膜や表面保護膜として優れた特性を示す、ポリイミド、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、ポリアミド酸アミド等のポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール等のポリオキサゾール及びポリヒドロキシアミド等のポリオキサゾール前駆体から選択される。酸性基を有することにより、重合体は現像液として用いられるアルカリ水溶液に可溶となる。露光後、露光部は(b)成分及び(c)成分の変化により、可溶性が上がり、未露光部との溶解速度が異なるので、レリーフパターンが形成できる。なお、アルカリ水溶液は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、金属水酸化物、アミン等が水に溶解された、アルカリ性を呈する水溶液である。前記酸性基としては、カルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン基等が挙げられるが、本発明で使用する重合体はカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するものが好ましい。

【0013】中でも、前記一般式(I)で示される反復単位を有するポリアミド酸エステルは、作業中でも安定

*現像が可能で良好な特性を有する層間絶縁膜又は表面保護膜を得ることができる電子部品の製造法を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)アルカリ水溶液可溶性のポリイミド、その前駆体、ポリオキサゾール又はその前駆体、(B)o-キノンジアジド化合物及び(C)光により分解して酸を発生する化合物を含有してなるポジ型感光性樹脂組成物に関する。

【0011】また本発明は、前記(A)成分が、一般式(I)

【化2】

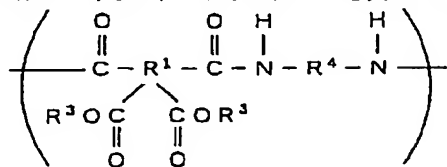
(I)

性に優れると共に、良好な感光特性や膜物性を示すことができるポリマー骨格を形成するモノマーの選択裕度が広いので好ましい。一般式(I)において、 R^2 で示されるカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有する2価の有機基とは、テトラカルボン酸又はその誘導体と反応してポリイミド前駆体を形成し得る、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するジアミン化合物のアミノ基を除いた残基であることが好ましく、芳香環を含む基が好ましく、カルボキシル基を除いた炭素原子数として6~40のものがより好ましい。芳香環を含む基としては、ベンゼン環、ナフタレン環等の芳香環を1つ又は2つ以上含むものが挙げられる。 R^2 の2個の結合部位は芳香環上に直接存在することが好ましく、この場合同一の芳香環上に存在しても異なった芳香環上に存在してもよい。また、カルボキシル基又はフェノール性水酸基は R^2 に1~8有することが好ましい。

【0014】芳香環を含む基としては、1個の芳香環自体又は2~3個の芳香環が単結合、エーテル結合、メチレン結合、エチレン結合、2,2-プロピレン結合、2,2-ヘキサフルオロプロピレン結合、スルホン結合、スルホキド結合、チオエーテル結合、カルボニル結合等を介して結合した化学構造を持ち、かつフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基を少なくとも1個有する2価の有機基が挙げられる。

【0015】一般式(I)における R^2 は、1個の芳香環又は2~3個の芳香環が単結合、エーテル結合、2,2-ヘキサフルオロプロピレン結合、メチレン結合及びスルホン結合の中から選ばれた少なくとも一種の結合を介して結合した化学構造を持ち、かつフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基を少なくとも1個有する2価の有機基であるものが加熱処理後のポリイミド系高分子の耐熱性及び機械特性の点から好ましい。

【0016】一般式(I)において、 R^3 で示される一価の有機基としては、炭素原子数1~20の炭化水素基が好ましく、アルキル基であることが好ましく、炭素原子数1~8のアルキル基がより好ましい。一般式(I)において、 R^3 は2つあるが、これらは同一でも異なつ*



(式中、 R^1 は4価の有機基を示し、 R^4 はカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有しない2価の有機基を示し、 R^3 は1価の有機基を示す)で示される反復単位を有していてもよい。一般式(II)において、 R^1 で示される4価の有機基及び R^3

3 で示される1価の有機基は、前記一般式(I)と同様である。

【0018】 R^4 で示されるカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有しない2価の有機基とは、テトラカルボン酸又はその誘導体と反応してポリイミド前駆体を形成し得る、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有しないジアミン化合物のアミノ基を除いた残基であることが好ましく、芳香環を含む基が好ましく、炭素原子数として6~40のものがより好ましい。芳香環を含む基としては、ベンゼン環、ナフタレン環等の芳香環を1つ又は2つ以上含むものが挙げられる。 R^4 の2個の結合部位は芳香環上に直接存在することが好ましく、この場合同一の芳香環上に存在しても異なった芳香環上に存在してもよい。

【0019】芳香環を含む基としては、1個の芳香環自体又は2~3個の芳香環が単結合、エーテル結合、メチレン結合、エチレン結合、2,2-プロピレン結合、2,2-ヘキサフルオロプロピレン結合、スルホン結合、スルホキンド結合、チオエーテル結合、カルボニル結合等を介して結合した化学構造を持つ2価の有機基が挙げられる。

【0020】一般式(II)の R^4 は、1個の芳香環又は2~3個の芳香環が単結合、エーテル結合、2,2-ヘキサフルオロプロピレン結合、メチレン結合及びスルホン結合の中から選ばれた少なくとも一種の結合を介して結合した化学構造を持つ2価の有機基であるものが加熱処理後のポリイミド系高分子の耐熱性及び機械特性の点から好ましい。

【0021】一般式(I)で示される反復単位を有する

*ていてもよい。

【0017】前記一般式(I)で示される反復単位を有するポリアミド酸エステルは、さらに一般式(II)

【化3】

(II)

ポリアミド酸エステルは、場合により、一般式(I)及び(II)で表される反復単位以外の反復単位を有してもよい。例えば、一般式(I)又は(II)において、 R^3 で示される一価の炭化水素基の代わりに水素原子が結合した反復単位などが挙げられる。

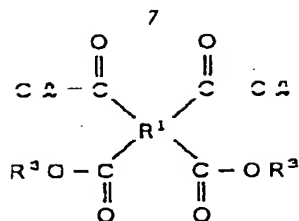
【0022】一般式(I)で示される反復単位を有するポリアミド酸エステルにおいて、一般式(II)で表される反復単位を有する場合、一般式(I)と一般式(II)の反復単位の比は、前者の数をm、後者の数をnとしたときの $m/(m+n)$ で、1.0~0.2であることが好ましく、1.0~0.4であることがより好ましい。この数値が0.2未満であると塗布乾燥して形成される膜の露光部のアルカリ水溶液への溶解性が劣る傾向にある。

【0023】また、このポリアミド酸エステルにおいて、前記一般式(I)と一般式(II)の反復単位の合計数は、ポリアミド酸エステルの反復単位の総数に対して、50%~100%が好ましく、80%~100%がより好ましく、90~100%が特に好ましい。なお、ここでいう反復単位とは、酸残基1つとアミン残基1つより構成される単位を1つとする。

【0024】(A)成分の分子量としては、重量平均分子量で3,000~200,000が好ましく、5,000~100,000がより好ましい。分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて換算し、値を得ることができる。

【0025】前記一般式(I)で示される反復単位を有するポリアミド酸エステルは、下記一般式(III)で示されるテトラカルボン酸ジエステルジクロリドと、下記一般式(IV)及び必要に応じて下記一般式(V)で示されるジアミン化合物とを反応させて得ることができる。

【化4】



(III)

(ここで、式中の R^1 及び R^3 は一般式 (I) に同じである)

*【化5】



*

(IV)

(ここで、式中の R^2 は一般式 (I) に同じである)

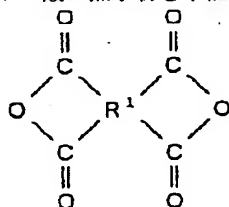
10 【化6】



(V)

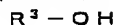
(ここで、式中の R^4 は一般式 (II) に同じである)

【0026】この場合、反応は脱塩酸触媒の存在下に、有機溶媒中で行うことが好ましい。前記テトラカルボンジエステルジクロリドは、下記一般式 (VI) で示されるテトラカルボン酸二無水物を下記一般式 (VII) で示 ※



(VI)

(ここで、式中の R^1 は一般式 (I) に同じである)

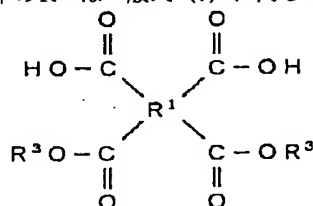


【化8】

(VII)

(ここで、式中の R^3 は一般式 (I) に同じである)

【化9】



(VIII)

(ここで、式中の R^1 及び R^3 は一般式 (I) に同じである)

【0027】前記一般式 (VI) で示される化合物はテトラカルボン酸二無水物であるが、加熱処理後のポリイミド系高分子の耐熱性及び機械特性の点から1個の芳香族基又は2~3個の芳香族基が単結合、エーテル結合、2, 2-ヘキサフルオロプロピレン結合、スルホン結合、メチレン結合及びカルボニル結合の中から選ばれた少なくとも一種の結合を介して結合した化学構造を持つカルボン酸二無水物が好ましい。

【0028】これらの化合物の具体例としてはピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4,

4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物などの芳香族系テトラカルボン酸二無水物が好ましいものとして挙げられる。

【0029】これらの酸二無水物を単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。前記一般式 (VII) で表されるアルコール化合物の具体例としては、メタノ

ール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、イソアミルアルコール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノールなどのアルキルアルコールが好ましいものとして挙げることができる。

【0030】また、一般式 (IV) で示される化合物はフェノール性水酸基及び／又はカルボキシル基を少なくとも1個有するジアミンであるが、加熱処理後のポリイミド系高分子の耐熱性及び機械特性の点から芳香族基又は2～3個の芳香族基が単結合、エーテル結合、2, 2-ヘキサフルオロプロピレン結合、スルホン結合及びメチレン結合の中から選ばれた少なくとも一種の結合を介して結合した化学構造を持つジアミンが好ましい。これらの化合物の具体例としては、2, 5-ジアミノ安息香酸、3, 4-ジアミノ安息香酸、3, 5-ジアミノ安息香酸、2, 5-ジアミノテレフタル酸、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)メチレン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジカルボキシ-2, 2'-ジメチルビフェニル、1, 3-ジアミノ-4-ヒドロキシベンゼン、1, 3-ジアミノ-5-ヒドロキシベンゼン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)メタンなどを挙げることができる。

【0031】これらのフェノール性水酸基及び／又はカルボキシル基を少なくとも1個有するジアミン化合物は単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。前記一般式 (V) で示される化合物はジアミンであるが、加熱処理後のポリイミド系高分子の耐熱性及び機械特性の点から1個の芳香族基又は2～3個の芳香族基が単結合、エーテル結合、2, 2-ヘキサフルオロプロピレン結合、スルホン結合及びメチレン結合の中から選ばれた少なくとも一種の結合を介して結合した化学構造を持つジアミンが好ましい。これらの化合物の具体例としては、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、1, 4-ビス(4-

アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニルなどを挙げることができる。これらのジアミン化合物は単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0032】前記一般式 (VII) で表されるテトラカルボン酸ジエステル化合物を合成する方法は、公知であり、例えば、テトラカルボン酸二無水物と過剰の前記一般式 (VII) で示されるアルコール化合物を混合し、加熱して反応させた後、余剰のアルコール化合物を除去することにより得られる。カルボン酸二無水物とアルコール化合物の好ましい割合(モル比、前者/後者)は、1/2～1/20の範囲とされ、より好ましい割合は1/2.5～1/10の範囲とされる。好ましい反応温度は30～130℃、好ましい反応時間は3～24時間とされる。

【0033】テトラカルボン酸ジエステルジクロリドを合成する方法は、公知であり、例えば、テトラカルボン酸ジエステルと過剰の塩化チオニルを加熱により反応させた後、余剰の塩化チオニルを除去して得られる。テトラカルボン酸ジエステルと過剰の塩化チオニルの好ましい割合(モル比)は、1/2～1/10の範囲とされ、より好ましい割合は1/2.2～1/5の範囲とされる。好ましい反応温度は0～100℃、好ましい反応時間は1～10時間とされる。

【0034】前記ポリアミド酸エステルは、例えば、前記一般式 (IV) 及び前記一般式 (V) で表されるジアミン化合物とピリジンなどの脱塩酸触媒を有機溶剤に溶解し、有機溶剤に溶解したテトラカルボン酸ジエステルジクロリドを滴下して反応させた後、水などの貧溶剤に投入し、析出物をろ別、乾燥することにより得られる。反応に使用される有機溶媒としては、例えば*N*-メチル-2-ピロリドン、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチレンスルホン、γ-ブチロラクトン等の非プロトン性極性溶剤が単独で又は2種以上併用して用いられる。

【0035】前記一般式 (IV) 及び一般式 (V) で表されるジアミン化合物の総量とテトラカルボン酸ジエステルジクロリドの好ましい割合(モル比)は、前者/後者で0.6/1～1/0.6の範囲とされる。好ましい反応温度は-30～40℃、好ましい反応時間は5分間～10時間とされる。脱塩酸触媒とテトラカルボン酸ジエステルジクロリドの好ましい割合は、前者/後者(モル比)が、0.95/1～1/0.95の範囲とされる。

【0036】次に、用いる(A)成分が、一般式 (I) で示される反復単位を有するポリアミド酸エステル以外の場合について説明する。用いる(A)成分が、ポリアミド酸である場合は、テトラカルボン酸の残基にカルボキシル基が存在するので、ジアミンとして、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するジアミン化合物を

用いなくともよい。ポリアミド酸は前記テトラカルボン酸二無水物と前記ジアミンを直接反応させることにより得られる。

【0037】また用いる(A)成分が、ポリアミド酸アミドの場合は、一般にジアミンとして、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するジアミン化合物を使用するが、このジアミン化合物と、カルボキシル基及びフェノール性水酸基を有しないジアミン化合物の好ましい使用割合は、前記ポリアミド酸エステル合成の場合と同様である。

【0038】ポリアミド酸アミドは、前記ポリアミド酸エステルの合成において、アルコール化合物の代わりに、モノアミン化合物、例えば、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、イソブチルアミン、1-ペンチルアミン、2-ペンチルアミン、3-ペンチルアミン、イソアミルアミン、1-ヘキシルアミン、2-ヘキシルアミン、3-ヘキシルアミン等の一級アミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ*n*-ブチルアミン等の二級アミン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン等の脂環式アミン、アニリン、ベンジルアミンなどを用いることにより合成することができる。ポリイミドは、上記ポリアミド酸を脱水閉環させることにより得られる。

【0039】ポリオキサゾール前駆体としては、一般にジカルボン酸とジヒドロキシジアミンを原料として得られるヒドロキシポリアミドが挙げられる。このとき、ジヒドロキシジアミンの有する水酸基とアミノ基の位置関係は、芳香環上のオルト位にあることが好ましい。前記ジカルボン酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸、4, 4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジ安息香酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジカルボキシテトラフェニルシラン、ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(p-カルボキシフェニル)プロパン、5-*tert*-ブチルイソフタル酸、5-ブロモイソフタル酸、5-フルオロイソフタル酸、5-クロロイソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族系ジカルボン酸、1, 2-シクロブタンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸等の脂肪族系ジカルボン酸などが挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。これらの中で耐熱性等の点で芳香族系ジカルボン酸が好ましい。

【0040】前記ジヒドロキシジアミンとしては、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロ

パン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン等の芳香族系ジアミンが好ましいものとして挙げられる。芳香族系ジアミンを使用することにより、耐熱性の良好な、ポリベンゾオキサゾール前駆体とされる。

10 【0041】本発明において、前記ポリベンゾオキサゾール前駆体は、例えば、ジカルボン酸ジハライド(クロライド、ブロマイド等)と、ジヒドロキシジアミンとを反応させて得ることができる。この場合、反応は脱ハロ酸触媒の存在下に、有機溶媒中で行うことが好ましい。ジカルボン酸ジハライドとしては、ジカルボン酸ジクロリドが好ましい。ジカルボン酸ジクロリドは、ジカルボン酸と塩化チオニルを反応させて得ることができる。ポリベンゾオキサゾールは、前記ポリベンゾオキサゾール前駆体を脱水閉環することにより得られる。

20 【0042】本発明に使用される(B)成分であるo-キノンジアジド化合物は、光により、カルボン酸に変化する部位を有する感光剤である。例えば、o-キノンジアジドスルホニルクロリド類とヒドロキシ化合物、アミノ化合物などを脱塩酸性触媒の存在下で縮合反応させることで得られるものが好ましいものとして用いられる。前記o-キノンジアジド-5-スルホニルクロリド類としては、例えば、ベンゾキノ-1, 2-ジアジド-4-スルホニルクロリド、ナフトキノ-1, 2-ジアジド-4-スルホニルクロリド、ベンゾキノ-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリド、ナフトキノ-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリド等が使用

30 40 【0043】前記ヒドロキシ化合物としては、例えば、ヒドロキノン、レゾルシノール、ピロガロール、ビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2', 3'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン、4b, 5, 9b, 10-テトラヒドロ-1, 3, 6, 8-テトラヒドロキ-5, 10-ジメチルインデノ[2, 1-a]インデン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどが使用できる。

50 【0044】前記アミノ化合物としては、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,

4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルホルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどが使用できる。

【0045】o-キノンジアジドスルホニルクロリドとヒドロキシ化合物及び／又はアミノ化合物とは、o-キノンジアジドスルホニルクロリド1モルに対して、ヒドロキシ基とアミノ基の合計が0.5~1当量になるように配合されることが好ましい。脱塩酸触媒とo-キノンジアジドスルホニルクロリドの好ましい割合は0.95/1~1/0.95の範囲とされる。好ましい反応温度は0~40℃、好ましい反応時間は1~10時間とされる。

【0046】反応溶媒としては、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、N-メチルピロリドン等の溶媒が用いられる。脱塩酸触媒としては、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カリウム、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジンなどがあげられる。

【0047】(B)成分は現像後の膜厚及び感度の観点から(A)成分100重量部に対して、5~100重量部用いることが好ましく、10~40重量部用いることがより好ましい。本発明に使用される(C)成分は、紫外線などの活性放射線を照射されることにより、分解して酸(特に強酸)を発生する化合物(以下光酸発生剤という)をいい、上記o-キノンジアジド化合物は含まれない。これらの光酸発生剤は、このとき発生する酸がアルカリ現像液に対する溶解性をより促進する。本発明では、(B)成分と(C)成分を併用することにより、感度、特に露光部の溶解性が顕著に向上し、しかも未露光部は残膜率が高いという効果を示す。

【0048】(C)成分としては、活性放射線が照射されることによりハロゲン酸、スルホン酸などの強酸を発生する化合物が好ましい。このような光酸発生剤としては、アリルスルホニウム塩、ジアリルスルホニウム塩、トリアリルスルホニウム塩、アリルジアゾニウム塩等のオニウム塩、芳香族スルホン酸エステル、ニトロベンジルエステル、トリハロメチルトリアジン誘導体、ハロアセチルアリルケトンなどが好ましいものとして挙げられ

る。前記オニウム塩やハロアセチルアリルケトンにおいて、アシル基としては、フェニル基、ナフチル基、これらにヒドロキシル基、アルコキシ基(例えば炭素数1~4のもの)、アルキル基(例えば炭素数1~4のもの)等の置換基のついたものが挙げられる。前記の各種塩を構成する対アニオンとしては、 $(\text{SbF}_6)^-$ 、 $(\text{AsF}_6)^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 等が挙げられる。また、前記芳香族スルホン酸エステルとしては、フェノール性水酸基を有する化合物とアルキルスルホン酸又は芳香族スルホン酸のエステルが挙げられ、ニトロベンジルエステルとしては、芳香族スルホン酸のニトロベンジルエステルが挙げられる。

【0049】これらの中では、(p-ニトロベンジル)-9, 10-ジオトキシアントラセン-2-スルホナート、(p-ニトロベンジル)-9, 10-ジメトキシアントラセン-2-スルホナート等のニトロベンジルエステル、2-(4-メトキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン等のトリハロメチルトリアジン誘導体が感度向上の点でより好ましい。

【0050】(C)成分は現像後の膜厚及び感度の観点から(A)成分100重量部に対して、0.1~50重量部用いることが好ましく、0.1~30重量部用いることがより好ましい。これらの光酸発生剤は単独で、又は2種類以上併用して用いられる。(B)成分と(C)成分の割合は、感度の点から、(B)/(C)の重量比で、5/5~9/1が好ましく、6/4~9/1がより好ましい。

【0051】本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、前記(A)成分、(B)及び(C)成分を溶剤に溶解して、溶液状態で得ることができる。溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチレンスルホン、γ-ブチロラクトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン等の非プロトン性極性溶剤が単独で又は2種以上併用して用いられる。

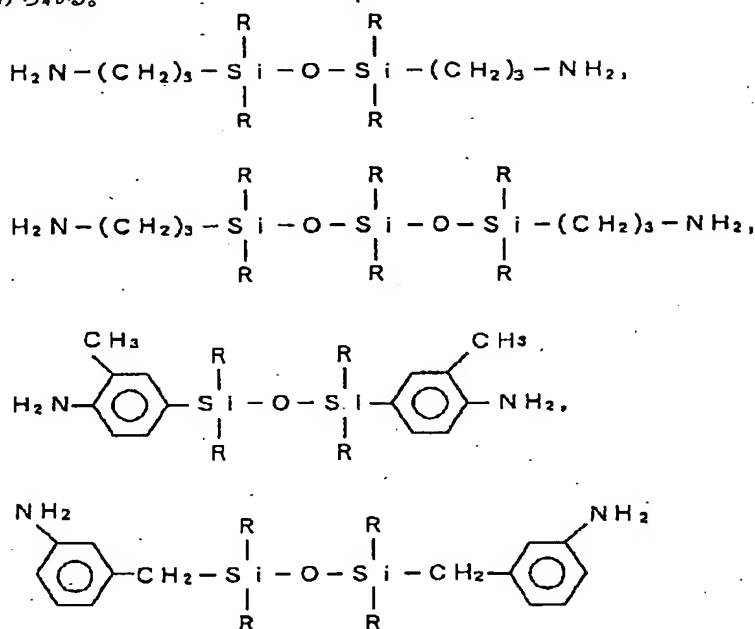
【0052】本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、接着助剤として、有機シラン化合物、アルミキレート化合物、ケイ素含有ポリアミド酸などを含むことができる。有機シラン化合物としては、例えば、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。


【0053】アルミキレート化合物としては、例えば、トリス(アセチルアセトネート)アルミニウム、アセチルアセテートアルミニウムジイソプロピレートなどが挙げられる。ケイ素含有ポリアミド酸としては、例えば、

前記一般式 (VI) で示されるテトラカルボン酸二無水物と下式で示されるジアミン化合物を溶液中で反応させて得られるポリマーが挙げられる。

*【0054】

【化10】



(但し、上記式中、RはCH₃又は )

【0055】これらを用いる場合は、その種類によりその量は異なるが、形成した膜と基板（例えばTiO₂、SiO₂等）、窒化ケイ素などの支持基板上に塗布し、乾燥するとその接着性と残膜率の許容幅の点から、(A)成分100重量部に対して、1～50重量部が好ましく、2～20重量部がより好ましい。本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、ガラス基板、半導体、金属酸化物絶縁体ことによりポジ型感光性樹脂組成物の膜とすることができる。その後、マスクを介して紫外線、可視光線、放射線などの活性光線照射（露光）を行い、次いで露光部を現像液で除去することによりポジ型のレリーフパターンが得られる。本発明のポジ型感光性組成物は、特にi線露光用として優れた特性を示すので、i線で露光することが好ましい。

【0056】乾燥は通常オープン又はホットプレートを用いて行われる。乾燥条件は、ポジ型感光性樹脂組成物の成分により適宜決定されるが、ホットプレートを用いた場合、60～140℃で30秒間～10分間が好ましい。乾燥温度が低いと溶剤が十分に揮発せず塗布装置、露光装置等を汚染する傾向がある。また、乾燥温度が高いとポジ型感光性樹脂組成物の膜中のo-キノンジアド化合物が乾燥中に分解する傾向にある。

【0057】ついで現像するが、現像液としては、アルカリ現像液を用いることが好ましく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、水酸化

テトラメチルアンモニウム等の5重量%以下の水溶液、好ましくは1.5～3.0重量%の水溶液などが用いられるが、より好ましい現像液は水酸化テトラメチルアンモニウムの1.5～3.0重量%の水溶液である。

【0058】さらに上記現像液にアルコール類や界面活性剤を添加して使用することもできる。これらはそれぞれ、現像液100重量部に対して、好ましくは0.01～10重量部、より好ましくは0.1～5重量部の範囲で配合する。次いで、得られたレリーフパターンに150～450℃の加熱処理をすることによりイミド環やオキサゾール環等の環状基を持つ耐熱性重合体のレリーフパターンになる。このレリーフパターンは、半導体装置の層間絶縁膜又は表面保護膜、多層配線板の層間絶縁膜とされる。

【0059】本発明の製造法により製造する電子部品の一例として、半導体装置の製造工程の一例を以下に説明する。図1は多層配線構造の半導体装置の製造工程図である。図において、回路素子を有するSi基板等の半導体基板は、回路素子の所定部分を除いてシリコン酸化膜等の保護膜2で被覆され、露出した回路素子上に第1導体層が形成されている。前記半導体基板上にスピンコート法等で層間絶縁膜としてのポリイミド樹脂等の膜4が形成される（工程(a)）。

【0060】次に塩化ゴム系またはフェノールノボラック系の感光性樹脂層5が前記層間絶縁膜4上にスピンコ

17

ート法で形成され、公知の写真食刻技術によって所定部分の層間絶縁膜4が露出するように窓6Aが設けられている(工程(b))。前記窓6Aの層間絶縁膜4は、酸素、四フッ化炭素等のガスを用いるドライエッチング手段によって選択的にエッチングされ、窓6Bがあげられている。ついで窓6Bから露出した第1導体層3を腐食することなく、感光樹脂層5のみを腐食するようなエッチング溶液を用いて感光樹脂層5が完全に除去される(工程(c))。

【0061】さらに公知の写真食刻技術を用いて、第2導体層7を形成させ、第1導体層3との電気的接続が完全に行われる(工程(d))。3層以上の多層配線構造を形成する場合は、上記の工程を繰り返して行い各層を形成することができる。

【0062】次に表面保護膜8が形成される。この例では、この表面保護膜を前記感光性樹脂組成物をスピコート法にて塗布、乾燥し、所定部分に窓6Cを形成するパターンを描いたマスク上から光を照射してパターンを形成し、加熱してポリイミド膜又はポリオキサゾール膜とする。このポリイミド膜又はポリオキサゾール膜は、導体層を外側からの水分、異物などから保護するものであるが、本発明においては、接着性に優れ、また形状の良好で高精細なパターンが形成できるので、得られる半導体装置は信頼性に優れる。なお、上記例において、層間絶縁膜を本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成することも可能である。

【0063】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれらにより制限されるものではない。

実施例1

攪拌機、温度計、ジムロート冷却管を備えた0.5リットルのフラスコ中に、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物24.82g、n-ブチルアルコール59.30gを仕込、95℃で5時間攪拌し反応させた。余剰のn-ブチルアルコールを減圧下、留去して、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジn-ブチルエステルを得た。次いで、フラスコ中に塩化チオニル95.17g、トルエン70.00gを仕込、40℃で3時間反応させた。減圧により、余剰の塩化チオニルをトルエンと共に共沸させ、除去した。N-メチルピロリドン186gを添加し、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジn-ブチルエステルジクロリドの溶液(α)を得た。

【0064】次いで、攪拌機、温度計、ジムロート冷却管を備えた0.5リットルのフラスコ中に、N-メチルピロリドン95gを仕込、3, 5-ジアミノ安息香酸8.52g、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル4.81gを添加し、攪拌溶解した後、ピリジン12.66gを添加し、温度を0~5℃に保ちながら、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸

18

ジn-ブチルエステルジクロリドの溶液(α)を1時間で滴下した後、1時間攪拌を続けた。溶液を4lの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、減圧乾燥してポリアミド酸n-ブチルエステルを得た。

【0065】ポリアミド酸n-ブチルエステル30.00g、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンとナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホンクロリドを1/3のモル比で反応させた化合物7.50gと(p-ニトロベンジル)-9, 10-ジオキシアントラセン-2-スルホナート2.0gをNMP45.0gに攪拌溶解した。この溶液を3μm孔のデフロンフィルタを用いて加圧濾過してポジ型感光性樹脂組成物を得た。

【0066】得られたポジ型感光性樹脂組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上110℃で3分間加熱乾燥を行い、6.8μmのポジ型感光性樹脂組成物の膜を得た。この感光性ポリイミド前駆体塗膜にi線縮小投影露光装置(株)日立製作所製LD-5010i)を用いマスクを介して500mJ/cm²の露光をした。次いで、純水で洗浄してリレーパターンを得た。現像後の膜厚は5.6μmであった。次いで、このパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理し、膜厚3.7μmの、半導体装置の表面保護膜となり得るポリイミド膜のパターンを得た。

【0067】実施例2

攪拌機、温度計、ジムロート冷却管を備えた0.5リットルのフラスコ中に、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物28.66g、n-ブチルアルコール59.30gを仕込、95℃で5時間で攪拌し反応させた。余剰のn-ブチルアルコールを減圧下、留去して、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸ジn-ブチルエステルを得た。次いで、フラスコ中に塩化チオニル95.17g、トルエン70.00gを仕込、40℃で3時間反応させた。減圧により、余剰の塩化チオニルをトルエンと共に共沸させ、除去した。N-メチルピロリドン186gを添加し、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸ジn-ブチルエステルジクロリドの溶液(β)を得た。

【0068】次いで、攪拌機、温度計、ジムロート冷却管を備えた0.5リットルのフラスコ中に、N-メチルピロリドン95gを仕込、3, 5-ジアミノ安息香酸8.52g、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル4.81gを添加し、攪拌溶解した後、ピリジン12.66gを添加し、温度を0~5℃に保ちながら、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸ジn-ブチルエステルジクロリドの溶液(β)を1時間で滴下した後、1時間攪拌を続けた。溶液を4lの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、減圧乾燥してポリ

アミド酸n-ブチルエステルを得た。

【0069】ポリアミド酸n-ブチルエステル30.0 g、4,4'-ジアミノジフェニルスルホンとナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/2のモル比で反応させた化合物9.00 g、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート3.0 gをNMP45.0 gに攪拌溶解した。この溶液を3 μ m孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過してポジ型感光性樹脂組成物を得た。得られたポジ型感光性樹脂組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上100℃で3分間加熱乾燥を行い、7.0 μ mのポジ型感光性樹脂組成物の膜を得た。この感光性ポリイミド前駆体塗膜にi線縮小投影露光装置(株)日立製作所製LD-5010iを用い、マスクを介し、550mJ/cm²の露光をした。次いで、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を現像液とし150秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してレリーフパターンを得た。現像後の膜厚は5.9 μ mであった。次いで、このパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理し、膜厚4.0 μ mの、半導体装置の表面保護膜となり得るポリイミド膜のパターンを得た。

【0070】実施例3

攪拌機、温度計、ジムロート冷却管を備えた0.5リットルのフラスコ中に、ピロメリット酸二無水物17.45 g、n-ブチルアルコール59.30 gを仕込、95℃で5時間攪拌し反応させた。余剰のn-ブチルアルコールを減圧下、留去して、ピロメリット酸ジn-ブチルエステルを得た。次いで、フラスコ中に塩化チオニル95.17 g、トルエン70.00 gを仕込、40℃で3時間反応させた。減圧により、余剰の塩化チオニルをトルエンと共に共沸させ、除去した。N-メチルピロリドン186 gを添加し、ピロメリット酸ジn-ブチルエステルジクロリドの溶液(γ)を得た。

【0067】次いで、攪拌機、温度計、ジムロート冷却管を備えた0.5リットルのフラスコ中に、N-メチルピロリドン95 gを仕込、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン23.44 g、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン3.97 gを添加し、攪拌溶解した後、ピリジン12.66 gを添加し、温度を0~5℃に保ちながら、ピロメリット酸ジn-ブチルエステルジクロリドの溶液(γ)を1時間で滴下した後、1時間攪拌を続けた。溶液を4 lの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、減圧乾燥してポリアミド酸n-ブチルエステルを得た。

【0068】ポリアミド酸n-ブチルエステル30.0 g、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンとナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/2.5のモル比で反応させた化合物6.00 g、2-(4-メトキシナフチル)-4,6-ビス(トリク

ロロメチル)-1,3,5-トリアジン2.0 gを、NMP54.00 gに攪拌溶解した。この溶液を3 μ m孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過してポジ型感光性樹脂組成物を得た。

【0069】得られたポジ型感光性樹脂組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上90℃で3分間加熱乾燥を行い、6.4 μ mのポジ型感光性樹脂組成物の膜を得た。この感光性ポリイミド前駆体塗膜にi線縮小投影露光装置(株)日立製作所製LD-5010iを用い、マスクを介し、600mJ/cm²の露光をした。次いで、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を現像液とし70秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してレリーフパターンを得た。現像後の膜厚は5.6 μ mであった。次いで、このパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理し、膜厚3.4 μ mの、半導体装置の表面保護膜となり得るポリイミド膜のパターンを得た。

【0070】比較例1

実施例1と同じポリアミド酸n-ブチルエステル30.00 g、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンとナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/3のモル比で反応させた化合物7.50 gをNMP54.00 gに攪拌溶解した。この溶液を3 μ m孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過してポジ型感光性樹脂組成物を得た。

【0071】得られたポジ型感光性樹脂組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上110℃で3分間加熱乾燥を行い、6.8 μ mのポジ型感光性樹脂組成物の膜を得た。この感光性ポリイミド前駆体塗膜にi線縮小投影露光装置(株)日立製作所製LD-5010iを用いマスクを介して800mJ/cm²の露光をした。次いで、純水で洗浄してレリーフパターンを得た。現像後の膜厚は5.6 μ mであった。

【0072】比較例2

実施例2と同じポリアミド酸n-ブチルエステル30.00 g、4,4'-ジアミノジフェニルスルホンとナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/2のモル比で反応させた化合物9.00 gをNMP54.00 gに攪拌溶解した。この溶液を3 μ m孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過してポジ型感光性樹脂組成物を得た。

【0075】得られたポジ型感光性樹脂組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上115℃で3分間加熱乾燥を行い、6.4 μ mのポジ型感光性樹脂組成物の膜を得た。得られたポジ型感光性樹脂組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上110℃で3分間加熱乾燥を行い、6.4 μ mのポジ型感光性樹脂組成物の膜を得た。この感光性ポリイミド前駆体塗膜にi線

縮小投影露光装置（株）日立製作所製 LD-5010i）を用い、マスクを介し、 $900\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光をした。次いで、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を現像液とし100秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してレリーフパターンを得た。現像後の膜厚は $5.3\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0076】上記の実施例及び比較例から分かるように、本発明の実施例においてはi線に対する感度が優れ、2.38重量%水酸化テトラアンモニウム水溶液で現像が可能であったが、比較例1及び2は感度が劣った。

【0077】

【発明の効果】請求項1及び2に記載のポジ型感光性樹脂組成物は、i線等に対する感度が高く、半導体素子の製造工程におけるポジ型のホトレジストの一般的なアルカリ現像液を用いて、露光部の溶解度及び未露光部の残膜率が共に高い現像が可能である。請求項3に記載の電子部品の製造法によれば、i線等に対する感度が高く、

半導体素子の製造工程におけるポジ型のホトレジストの一般的なアルカリ現像液を用いて、露光部の溶解度及び未露光部の残膜率が共に高い現像が可能であり、良好な特性を有する表面保護膜又は層間絶縁膜を有する電子部品が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】多層配線構造の半導体装置の製造工程図である。

【符号の説明】

- 1…半導体基板
- 2…保護膜
- 3…第1導体層
- 4…層間絶縁膜層
- 5…感光樹脂層
- 6A、6B、6C…窓
- 7…第2導体層
- 8…表面保護膜層

【図1】

図 1

